

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-135525

⑪ Int. Cl.³
C 08 J 5/18
A 61 M 1/03
B 01 D 13/00

識別記号

1 0 6

庁内整理番号

7415-4F
6829-4C
6949-4D

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 多孔膜の製造法

⑮ 特 願 昭55-39556

⑯ 出 願 昭55(1980)3月27日

⑰ 発 明 者 中内純

大竹市黒川3丁目2-2-203

⑱ 発 明 者 加茂純

大竹市油見3丁目16-7

⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

⑳ 代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

多 孔 膜 の 製 造 法

2. 特許請求の範囲

1) 高分子からなる膜に可視ないし遠紫外域の光を照射し、膜面に選択的な化学変化を生起せしめ、しかる後膜中より孔形成領域を除去することを特徴とする多孔膜の製造法。

2) その表面に多数の微小円を有し、該微小円内部とそれ以外の部分の光透過率が異なる平板状物を膜と光源の間に設置し、膜面上に選択的な化学変化を生起せしめることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多孔膜の製造法。

3. 発明の詳細な説明

近年、合成高分子を用いた分離膜が、廃水処理分野や医療器具分野に、巾広く利用されるようになってきた。これらの分離膜に要求される特性としては、処理能力が大であること、分離

性能がよいことがあげられるが、現在までに開発されてきた合成高分子膜は必ずしも、ユーザー側の要求を満足するものとはいえなかつた。特に、医療用途で血球等の分離に対し、1μ前後の孔径のコントロールされた分離膜が要求されているが、従来のような乾-湿式又は、湿式凝間方法による製膜法では、このような孔径のコントロールされた膜を製造することは技術的にみてきわめて困難である。又、相分離現象を利用した乾式製膜法でもある程度孔径のコントロールされた分離膜が得られるが、これはデンプンタイプの構造をとることが多く、目詰り現象が発現し易い。医療用分離膜、特に血漿と血球の分離用としての用途を考えた場合、血球の溶出や溶血を抑えるためには、孔径分布が極めて狭くかつスクリーンタイプの構造であることが望ましい。

さらに血球中の赤血球と白血球などを膜によって精度よく分離しようとする場合、両血球の大きさか、比較的似ているため孔径分布の狭い

膜を使用する必要がある。

本発明者等はこのような状況に鑑み、孔径のコントロールされた多孔膜を開発すべく鋭意検討した結果、可視～遠紫外域の光を利用することにより、高分子膜中に 0.1μ 以上のサイズのコントロールされたスクリーンタイプの孔を形成しうることを見出し本発明を完成した。

即ち本発明の要旨とするところは、高分子からなる膜に可視ないし遠紫外域の光を照射し、膜面に選択的な化学変化を生起せしめ、しかる後膜中より孔形成領域を除去することからなる多孔膜の製造法である。

以下本発明の構成、効果について説明する。

特定の化学構造を有する高分子に光を照射すると、該高分子は分解あるいは架橋を生じ、化学的性質が変化することはよく知られている。このような高分子材料は印刷用原版として用いられる感光性樹脂、ホトレジスト用樹脂として既に使用されている。

本発明はこれらの感光性高分子を用いて膜を

する場合、マスク上の微小円部分が後加工により膜面に穿孔される孔の大きさとほぼ等しくなるため、微小円の大きさをコントロールすることによつて任意の孔径を有する膜を得ることが出来る。可視ないし遠紫外の光を利用する本発明の場合、 0.5μ 以上の孔径を有する膜を得ることが可能である。

加工用マスクとしては、片面クロムメッキしたソーダガラス、あるいは片面クロムメッキした石英ガラスのクロム被覆面を、超LSI等、半導体の微細加工用に利用する電子線描画装置を用いて精密なパターン加工を行つたものが望ましい。ソーダガラスを利用するときは可視光に対して強い感光性を有する高分子素材を用いるのがよく、このマスクは孔径 2μ 以上の比較的大きな孔を形成するのに適している。又、石英ガラスを利用するときは、紫外光に対して強い感光性を有する高分子素材を用いるのがよく、このマスクは孔径 1μ 前後のサイズの小さな孔を形成するのに適している。

形成し、膜面に光を照射し、膜面の高分子と孔形成領域と孔形成以外の領域とで選択的に化学変化させた後、孔形成領域と除去することによつて膜中に孔を形成させるにある。

選択的に化学変化を膜面に生起せしめる手段としては、種々考えられるがコントロールの容易な手段としては加工用マスクを利用する方法である。第1図に示したごとく光源(1)と、高分子からなる膜(4)の間に平板状のマスク(5)を挿入する。このマスクには膜に穿孔しようとする孔の大きさに相当した微小円が多数ほぼ等間隔で描かれており、微小円内部とそれ以外の部分の光透過率が異なるようにしてある。即ち膜(4)を形成する高分子が光によつて分解劣化するようなものであれば、マスク上に描かれた微小円内は光透過性となし、微小円以外の部分は光不透過性となす。一方、該高分子が光によつて架橋反応を起すようなものであれば、微小円内部は光不透過性、微小円外部は光透過性となす。第1図のごとく加工用マスクを膜面に密着して使用

光に対する分解特性を利用するいわゆるポジ型の高分子の具体例としては、ポリイソプロペニルケトン、ポリメチルメタクリレート、セルロース誘導体、ポリイソブチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリブテン-1-スルホン、ポリメタクリルアミド、シツブレ-社製ホトレジストAZ1350等があげられ、一方、光に対する架橋特性を利用するいわゆるネガ型の高分子の具体例としては、ポリグリシジルメタクリレート、ポリ- γ -メチルグリシジルメタクリレート、エポキシ化ポリブタジエン、ポリビニルシンナレート等があげられるが、これらの樹脂に限定されるわけではなく、光に対する分解又は、架橋反応性を有するものであればよい。

光照射によつて膜面に選択的化學変化を生起せしめる別の手段は、光照射前の高分子膜にあらかじめ感光性ドメインと非感光性ドメインを形成させておく方法である。たとえば光分解性を有するポリメチルメタクリレートと光分解性を有しないポリスチレンを適切な分散剤を用い

てブレンドし膜状物に成形する。この際ブレンド比を適当に選択することによつて、ポリメタクリレート成分を島成分とした2相構造フィルムを得ることが出来る。より効果的な手法は、上述の例の場合メチルメタクリレートとスチレンからなるブロックポリマーを用いる方法で、溶剤を使用した製膜法によりポリメタクリレート成分を島成分とした2相構造を有するフィルムを得ることが出来る。ブロックポリマーを用いた場合、2相構造の島成分は大きさが均一で、均一孔径を有する多孔膜を得るのに適している。即ち、このようにして得た2相構造膜に光を照射することによつて島成分を選択的に分解し、後工程により島成分のみを選択的に抽出することが出来る。この方法の場合、先のマスク使用の方法にくらべ若干孔径の均一性は劣るが、製法が簡単であると共に 0.5μ 以下の孔径を有する膜も容易に得ることが出来る。

スクリーンタイプの多孔膜を得るためには、光照射に供される高分子膜は薄い方が望ましく

紫外光までの光を発生するものが使用可能であるが、光源の選択は微細加工用に使用される高分子の種類及び加工に使用するマスクのパターンサイズによつて決定され、 1μ 前後の超微細加工用としては遠紫外光を有するXe-Hgランプを用い、たとえば、メチルメタクリレート-メチルイソプロペニケトン共重合体のような加工用高分子を使用するのがよく、 10μ 以上の比較的サイズの大きな孔を有する多孔膜の製造用としては、白熱燈を用い、ナフトキノンジド系のようないわゆるホトレジスト用樹脂を使用するのがよい。

光照射によつて膜面に選択的な化学変化を生起せしめた後、後処理により膜面に孔を形成させる。後処理の方法としては、溶剤による抽出法が一般的である。即ち光により分解した領域は高分子が低分子化しており、溶剤に対して速やかに溶解し選択的に除去され孔が形成する。一方光により架橋した部分は、溶剤に溶解しないため、光が照射されなかつた未架橋部分の高

5μ 以下が好ましい。このような薄膜は強度が弱いので一般に適切な多孔質支持体を基材として用いる。

このような基材としては、アセテート、ポリエステル、ナイロン、アクリル等からなる不織布、合成紙、あるいは乾-湿式又は、湿式凝固法によつて作成された高分子膜等があげられるが、これらは微細加工用高分子膜の支持体となるものであるから、これらの高分子膜と密着性のよいものでなくてはならない。又、支持体として使用する基材が表面に緻密膜、内部に多孔質層を有する非対称型の高分子膜であり、かつこの高分子が光に対してすぐれた分解あるいは架橋特性を有するものであれば、この膜の緻密膜側に、前述した方法により直接微細加工をほどこし、サイズのコントロールされた孔を作成する方法も、もちろん有力な加工法で本発明に含まれることは言うまでもない。

本発明に使用される光源としては、白熱燈、キセノンランプ、水銀ランプ等、可視光から遠

分子が選択的に溶解し孔が形成する。他の後処理方法としては、プラズマによるエッチング法があり光分解部分を除去するのに効果的である。

本発明によつて製造される多孔膜は 0.1μ 以上のサイズのコントロールされたスクリーンタイプの孔を有するため、極めてすぐれた分離性能を示す。このため粒子径の異なる物質の分離たとえば血球分離のような用途に使用可能である。

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

織度 0.1 デニールの極細アクリル繊維を用いて抄紙した合成紙の片面に、単量体モル%で 20 モル%のメチルイソプロペニケトンを含む極限粘度 $[\eta]$ が 1.2 のメチルメタクリレート-メチルイソプロペニケトン共重合体を 1.5 重量%含むメチルセロソルブアセテート溶液を、ゴムローラーによつて回転塗布し、乾燥させ、

130℃の温度で30分間熱処理して、片面に樹脂皮膜層を有するアクリル製合成紙を作成した。UV焼付装置を用い、10cm角に切断された合成紙の樹脂皮膜層を有する面に、第1図に示すように片面に直径1μの円形状にくりぬかれたクロム被覆層を有する石英ガラス製マスクを接触させ、その上から平行紫外線を60秒間照射した。その後、この合成紙を容積比で1:1のメチルイソブチルケトン-イソプロパノール混合溶液からなる25℃の溶剤に10分間浸漬し、露光部を溶出させた。このようにして作成された合成紙は、表面に孔径約1.2μのスクリーンタイプの孔を有する多孔膜となつた。この膜の純水の透過速度は70mmHgの差圧に於いて5ℓ/hr・m²・mmHgであつた。また、人保存血を用いて血球と血漿の分離を差圧5.0mmHgで試みたところ血漿の透過速度は0.3ℓ/hr・m²・mmHgであつた。このとき、血球類の漏れは全く認められず、透過前後の総タンパク質濃度は2.2g/dℓと全く変化はなかつた。

清γ-グロブリンは全く阻止されず、また牛血清γ-グロブリン水溶液の透過速度は純水の透過速度に比較してその低下は微少であつた。市販のマイクロフィルタ-（公称径10μ）はタイプスタイプの構造であるため、牛血清γ-グロブリン水溶液の透過速度の低下が著しく大きかつた。また、牛血清γ-グロブリンは一部阻止されていた。

表 - 1

	換 算 材	純水の透過速度 (ℓ/hr・m ² ・mmHg)	牛血清γ-グロブリン 水溶液透過速度 (ℓ/hr・m ² ・mmHg)	阻止率 (%)
実施例2	本発明の膜	26	23	0.0
比較例1	マイクロフィタ (公称径10μ)	28	11	58

透過時の操作圧 50mmHg

牛血清γ-グロブリン濃度 0.2%

有効膜面積 1.2cm²

阻止率は次のように定義する。

$$\left(\frac{\text{透過液中の牛血清} \gamma\text{-グロブリン濃度}}{\text{原液中の牛血清} \gamma\text{-グロブリン濃度}} \right) \times 100$$

実施例2、比較例1

メチルメタクリレートとアクリロニトリルを単量体モル比で93:7の割合で含む共重合体の20wt%DMAC溶液からなる原液を室温で流延し、40℃、20wt%のDMAC水溶液からなる凝固浴中に浸漬し、その後70~75℃の温水中で熱処理した後乾燥し、非対称構造をもつ乾燥膜を作成した。この乾燥膜は表面に孔径約100Åの細孔を有する薄い緻密層を持ち内部は10~3.0μの無円状空洞を有する。この膜の緻密層を有する表面にUV焼付装置を用い、第1図に示すように直径1μの円形状にくりぬかれたクロム被覆層を有する石英ガラス製マスクを接触させ、その上から平行紫外線を60秒間照射した。その後、この膜を容積比で1:1のメチルイソブチルケトン-イソプロパノール混合液からなる溶剤に10分間浸漬し、露光部を溶出させた。このように作成されたPMMA系膜は、表面に孔径約1.2μの孔を有する多孔膜となつた。この膜の性能を表1に示す。牛血

実施例3

粘度0.1デニールの極細アクリル繊維を用いて抄紙した合成紙の片面に極限粘度が0.37、数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)との比Mw/Mnの値が2.0のγ-メチルグリシジルメタクリレート単合体を20重量%含むメチルセロソルブアセテート溶液を、ゴムローラーによつて回転塗布し、乾燥させ、130℃の温度で30分間熱処理して、片面に樹脂皮膜層を有するアクリル製合成紙を作成した。UV焼付装置を用い、10cm角に切断された合成紙の樹脂皮膜層を有する面に、第1図に示したようにその表面に直径1μの円形状のクロム被覆層を有し、円形以外の部分はクロム被覆層を有しない石英ガラス製マスクを接触させ、その上から平行紫外線を15秒間照射した。その後、この合成紙を25℃のメチルエチルケトン中に10分間浸漬し、未露光部を溶出させた。このようにして作成された合成紙は、表面に0.7μのサイズのコントロールされた孔を有する多孔膜と

なつた。この膜の純水の透過速度は $70 \text{ ml/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}$ の差圧において $3 \text{ l/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}$ であつた。また人保存血を用いて血球と血漿の分離を差圧 50 mmHg で試みたところ、血漿の透過速度は $0.2 \text{ l/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}$ であつた。このとき血球類の凝集は全く認められず、透過前後の総タンパク質濃度は 2.2 g/dl と全く変化はなかつた。

実施例 4

アクリロニトリル $90 \text{ wt}\%$ とメチルアクリレート $10 \text{ wt}\%$ を含むアクリロニトリル共重合体(AN共重合体)とポリメチルメタクリレート(PMMA)さらに分散剤をジメチルホルムアミドに全面形分濃度が $20 \text{ wt}\%$ になるよう溶解し、製膜用原液を調整した。固形分の比率はAN共重合体/PMMA/分散剤 $=70/29/1$ 重量比であり、分散剤はシクロヘキサインパーオキシドを開始剤として2段階重合により重合した、ポリアクリロニトリル鎖とPMMA鎖を有するブロック重合体であつた。上記

製膜用原液より乾-湿式法により膜表面緻密層、膜内部多孔質層を有する膜厚約 100μ の非対称半透膜を得た。この高分子膜の表面緻密層側にUV焼付装置を用いて平行紫外線を 60 秒間照射した。光照射後の膜を室温のアセトンに 10 分間浸漬し光劣化したPMMA相を選択的に溶出した。

このようにして得た膜は緻密層表面に平均孔径 0.18μ のコントロールされた孔が多数存在していた。また 0.22μ のポリスチレン粒子を水に分散し、この膜を用いて透過実験を行なつたところろ液にはポリスチレン粒子は含まれなかつた。

4 図面の簡単な説明

第1図は加工用マスクを用いて膜面に選択的な化学変化を生起せしめる装置の1例である。

1……光源、 2……スリット、
3……集光レンズ、 4……平行レンズ、
5……加工用マスク、 6……高分子膜

第1図

